

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-241979

(43)Date of publication of application : 22.10.1987

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
C08F 2/48
C08F299/02
C09D 11/00
C09D 11/10
C09D 11/10
H05K 3/28

(21)Application number : 61-085100

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1986

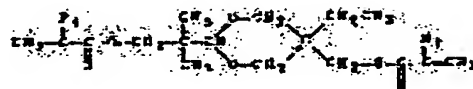
(72)Inventor : NAWATA KAZUMITSU
KATAYAMA SHIGETO

(54) RESIN COMPOSITION AND SOLDER RESIST INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition which has excellent heat resistance, moisture resistance, electrical insulating properties, and adhesion properties and is radiation-curable, by mixing an epoxy poly(meth)acrylate, a specified unsaturated compound, and another unsaturated compound.

CONSTITUTION: A resin composition which contains an epoxy poly(meth)acrylate (A) having 2 or more (meth)acryloyl groups in a molecule obtained by reacting an epoxy resin with (meth)acrylic acid; a compound (B) of the formula (wherein R1 is H or CH3); another unsaturated compound (C); and optionally a photopolymerization initiator (D). A preferable amount of each component based on 100pts.wt. in total of components AWD is as follows: 10W50pts.wt. component A; 5W60pts.wt. component B; 1W60pts.wt. component C; 0W15pts.wt. component D.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

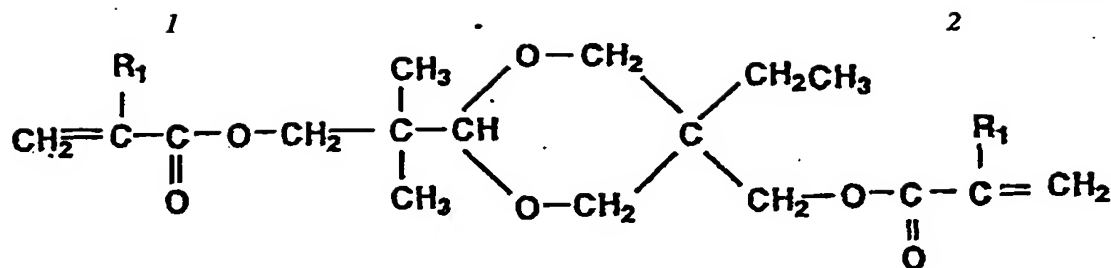
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(11)特許出願公告番号

応させて得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシポリ(メタ)アクリレート(A)、一般式



(但し、R₁はH又はCH₃を示す。)で表わされる化合物(B)、他の不飽和基含有化合物(C)及び光重合開始剤(D)を含むことを特徴とするソルダーレジストインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、放射線硬化型の樹脂組成物及びプリント配線基板の永久保護膜として使用される紫外線により硬化し、耐熱性、耐薬品性、耐湿性、密着性及び電気絶縁性に優れた紫外線硬化型のソルダーレジストインキ組成物に関する。

(従来の技術)

近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上などの理由により紫外線硬化型組成物が多用されて来ている。プリント配線基板加工分野においても同様の理由により溶剤レジストインキ、マーキングインキなど種々のインキが従来の熱硬化型組成物から紫外線硬化型組成物へと移行してきている。溶剤レジストインキは、いち早く紫外線硬化型組成物へと移行した。

(発明が解決しようとする問題点)

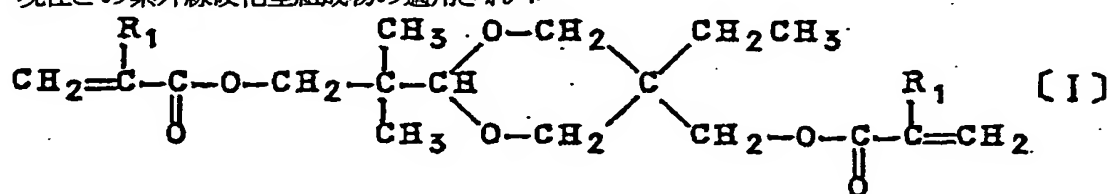
しかしながら、現在この紫外線硬化型組成物の適用され *

*ている用途としては、ラジオ、ビデオ、テレビ等に使用されている民生用基板と称せられる分野に限られ、コンピュータ、制御機器等の産業用基板にいわれる分野への適用は、未だ行われていないのが実情である。これは、産業用基板に使用させるソルダーレジストインキには、民生基板用ソルダーレジストインキに要求されていない高電気絶縁性、加湿下におけるハンダ耐熱性、密着性、耐薬品性など高い性能が要求されており、現在の民生基板用ソルダーレジストインキでは、要求性能レベルに達していないためである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の問題を解決するための鋭意研究の結果、紫外線硬化型のソルダーレジストインキに適した耐熱性、耐湿性、耐溶剤性、電気絶縁性及び密着性に優れた放射線硬化型の樹脂組成物を提供することに成功し本発明を完成した。すなわち、本発明は、

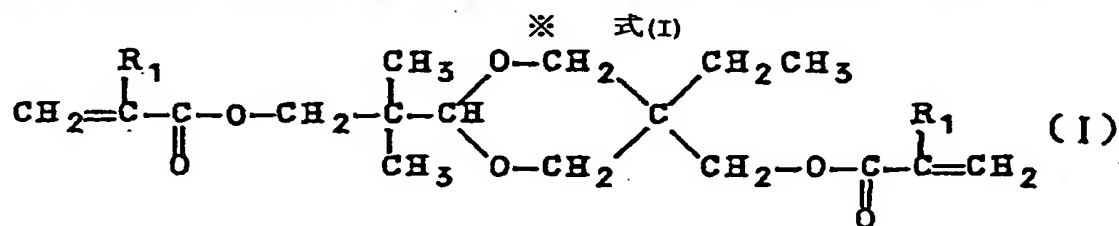
(1)エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシポリ(メタ)アクリレート(A)、一般式(I)



(但し、 R_1 は、HまたはOHを示す。)

であらわされる化合物 (B)、他の不飽和基含有化合物 (C) 及び光重合開始剤 (D) を含むことを特徴とする樹脂組成物。

※(2)エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシポリ(メタ)アクリレート(A)、一般式(I)



であらわされる化合物(B)、他の不飽和基含有化合物(C)及び光重合開始剤(D)を含むことを特徴とする
ソルダーレジストインキ組成物。

である。

本発明の樹脂組成物及びソルダーレジストインキ組成物（以下併せて「組成物」という）に使用する前記(A)乃至(D)の成分について、具体例を示して、更に詳しく説明する。

先ず(A)成分のエポキシポリ(メタ)アクリレートは、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸(アクリル酸又はメタクリル酸)とを反応させ得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、使用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAタイプ(例えば、シェル化学(株)製、エピコート828、1001、1004等)、ビスフェノールFタイプ(シェル化学(株)製、エピコートR-807等)、ビスフェ

3

ノールSタイプ、フェノールノボラックタイプ(例えば、シェル化学(株)製、エピコート152、154等)、クレゾールノボラックタイプ(例えば、日本化薬(株)製、EOCN-102、103等)、ヒダントインタイプ等のエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応を行なう場合、エポキシ樹脂の1化学当量に対する(メタ)アクリル酸の使用割合は、0.5~2.0化学当量であるのが好ましく、特に好ましくは0.9~1.1化学当量である。反応は触媒を使用し促進させることができる。このような触媒はトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン等の公知の触媒でありその使用量は、反応液の重量に対して好ましくは0.1~20%、特に好ましくは1~5%使用される。反応温度は好ましくは60~120℃、特に好ましくは70~100℃である。反応時の重合防止のために重合防止剤を添加しておくことが好ましく、そのような重合防止剤には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、フェノチアジン、N-ニトロソフェニルアミン、銅塩等が挙げられる。その使用量は、通常反応混合物に対して0.01~1重量%が好ましい。このようにして得られるエポキシポリ(メタ)アクリレート(A)は公知である。(A)成分としては、紫外線硬化の場合は、エポキシポリメタクリレートよりもエポキシポリアクリレートの方が好ましい。(A)成分の具体的化合物のうちで特に良好な性質を示すものとしては、エポキシ樹脂としてフェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂を使用したエポキシポリアクリレートが挙げられる。(A)成分の配合量は、(A)乃至(D)の成分の総量100重量部に対し、10~50重量部が好ましく、特に15~40重量部が好ましい。

(B)成分である一般式〔I〕で示される化合物は、特開昭58-225085で示される方法によって合成する事ができる。又、市場より容易に入手する事ができる。例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD R-604が挙げられる。一般式〔I〕で示される化合物において、紫外線硬化の場合はR₁はHの方が好ましい。

(B)成分の配合量は、(A)乃至(D)の成分の総量100重量部に対して5~60重量部が好ましく、特に10~50重量部が好ましい。

特に(C)成分は、(A)成分及び(B)成分以外の不飽和基含有化合物であり、具体的化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カルピトール(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンエトキシ(メタ)アクリレート、水添ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メ

4

タ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロボキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのリン酸エステル(例えば、日本化薬(株)製、KAYAMAPM2、KAYAMA PM1、KAYAMAPA2等)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのε-カプロラクトン付加物のリン酸エステル(例えば、日本化薬(株)製、KAYAMAPA21、KAYAMAPA21等)、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD MANDA)等が挙げられる。特に好ましい(C)成分としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、カルピトールアクリレート、フェニルオキシエチルアクリレート、水添ジシクロペンタジエンアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのリン酸エステル等が挙げられる。

(C)成分の配合量は、(A)乃至(D)の成分の総量100重量部に対して1~60重量部が好ましく、特に5~50重量部が好ましい。

(D)成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノンなどのアントラキノン系、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系光増感剤等があげられる。これら光重合開始剤は単独で又は組合わせて用いられる。特に好ましい(D)成分としては2-エチルアントラキノン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。(D)成分の配合量は、(A)乃至(D)の成分の総量100重量部に対して0.5~15重量部が好ましく、特に1~5重量部が好ましい。

本発明組成物は、スクリーン印刷法、または、オフセット印刷法等により印刷されるが、その場合の印刷性を向上させるため、例えばタルク、炭酸カルシウム、アルミナ、硫酸バリウム、マイカなどの体質顔料、およびレベリング剤、着色顔料、揺変剤、増粘剤、キレート剤などを本発明組成物に加えてもかまわない。

本発明の樹脂組成物は、特にソルダーレジストインキ組成物として有用であるが、その他にも銅、ブリキ、アル

5

ミ等の金属用コーティング剤等としても使用できる。
本発明の組成物は放射線により又は熱的手段により常法により硬化させることができる。放射線による硬化は電子線のような微粒子放射により又は紫外線照射のような化学線により行うことができる。例えば紫外線の照射による硬化は光重合開始剤(D)を用い常法により行なうことができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお実施例中の部は、重量部である。

[エポキシポリアクリレート(A)の合成例]

合成例1

温度計、攪拌機および冷却装置を具備したフラスコに、エポキシ当量180のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(シェル化学(株)製、エピコート154)180部、アクリル酸669部、メトキノン1.2部及びトリフェニル・スチピン24.6部を加え、110℃まで昇温させ、6時間反応を続けることによりエポキシポリアクリレート(A-1)を得た。

合成例2

合成例1と同一のフラスコに、エポキシ当量169のビスフェノールF型エポキシ樹脂(シェル化学(株)製、エピコートR-807)1690部、アクリル酸669部、メトキノン1.2部及びトリフェニル・スチピン8.5部を加え、90℃まで昇温させ、20時間反応を続けることによりエポキシポリアクリレート(A-2)を得た。

合成例3

合成例1と同一のフラスコに、エポキシ当量187のビスフェノールA型エポキシ樹脂(シェル化学(株)製、エピコート828)1870部、アクリル酸669部、メトキノン1.3部及びトリフェニル・スチピン10部を加え、95℃まで昇温させ、10時間反応を続けることにより、エポキシポリアクリレート(A-3)を得た。

実施例1

合成例1で得たエポキシポリアクリレート(A-1)14部、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル(日本化薬(株)製、KAYARAD R-604)29.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート17部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのリン酸エステル(日本化薬(株)製、KAYAM APM2)2部、シアニングリーン0.6部、モダフロー(モンサント社製のレベリング剤)1部、タルク30部及び2-エチルアンスラキノン3部を加え50~80℃で均一に混合した後、三本ロール((株)井上製作所製)で十分に混練したものを、スクリーンにタテ20mm、ヨコ30mmのパターンをもつスクリーンを用いてスクリーン印刷法により、プリント配線板の銅箔上に印刷し、紫外線で硬化塗膜の鉛筆硬度は6H、常態、40℃

6

90%RH4時間の加湿処理及び80℃温水1時間浸漬直後における260℃、20秒間のハンダ浸漬においてフクレ、ハガレを生じなかった。

又、絶縁抵抗は、 $1 \times 10^{13} \Omega$ であった。

実施例2

合成例2で得たエポキシポリアクリレート(A-2)21.5部、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル(日本化薬(株)製、KAYARAD R-604)33部、フェノキシエチルアクリレート13.5部、シアニングリーン0.6部、モダフロー1部、タルク30部及びイルガキュア-651(チバ・ガイギー社製、光増感剤)3部を加え、実施例1と同様に混練、印刷、硬化した所、硬化塗膜の鉛筆硬度は3H、常態、40℃、90%RH4時間の加湿処理及び80℃温水1時間浸漬直後における260℃、20秒間のハンダ浸漬においてフクレ、ハガレを生じなかった。又絶縁抵抗は、 $1.5 \times 10^{13} \Omega$ であった。

実施例3

合成例3で得たエポキシポリアクリレート(A-3)14部、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル(日本化薬(株)製、KAYARAD R-604)29.5部、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート(日本化薬(株)製、KAYARAD MANDA)7.5部、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート(日本化成(株)製、FA-512A)17部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのリン酸エステル(日本化薬(株)製、KAYAMA PM2)2部、シアニングリーン0.6部、モダフロー1部、タルク30部及び2-エチル・アンスラキノン3部を加え、実施例1と同様に混練、印刷、硬化した所、硬化塗膜の鉛筆硬度は4H、常態、40℃、90%RH4時間の加湿処理及び80℃温水1時間浸漬直後における260℃、20秒間のハンダ浸漬においてフクレ、ハガレを生じなかった。又、絶縁抵抗は $1.2 \times 10^{13} \Omega$ であった。

比較例1

実施例1で使用した5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル(日本化薬(株)製、KAYARAD R-604)に代えて、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを使用した以外は、実施例1と同様にして硬化した所、硬化塗膜の鉛筆硬度は3H、常態、40℃、90%RH4時間の加湿処理及び80℃温水1時間浸漬直後における260℃、20秒間のハンダ浸漬において、フクレ、ハガレを生じた。又絶縁抵抗は、 $2.0 \times 10^{10} \Omega$ であった。

(発明の効果)

本発明の放射線硬化型の樹脂組成物は、耐熱性、耐湿

性、耐溶剤性、密着性及び電気絶縁性に優れ、特に紫外線硬化型ソルダーレジスト インキに有用である。